

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication : **2 581 991**

(à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 07494**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 07 C 93/00, 147/00; C 08 F 20/36.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 17 mai 1985.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
 demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
 rentés :

(71) Demandeur(s) : *Etablissement public dit : INSTITUT  
 NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE. —  
 FR.*

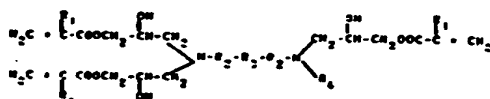
(72) Inventeur(s) : Bruno Delfort et Georges Lucotte.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

(54) Monomères acryliques ou méthacryliques multifonctionnels, leur procédé d'obtention et leurs applications.

(57) Les monomères de l'invention répondent à la formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> = H ou —CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = un radical cyclique ou  
 aromatique de 5 à 10 C; R<sub>3</sub> = un radical divalent et R<sub>4</sub> = H  
 ou un enchaînement aliphatique saturé pouvant comporter  
 jusqu'à 10 C.

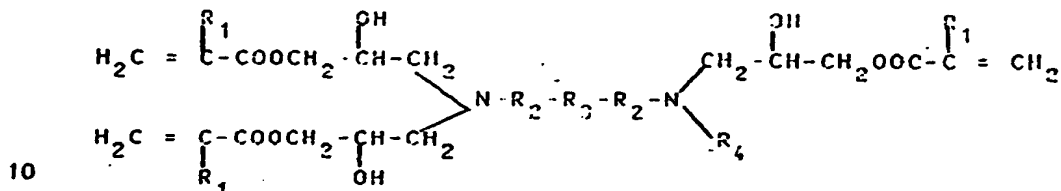
Le procédé d'obtention de ces monomères consiste à faire  
 réagir une diamine aromatique ou cycloaliphatique à deux  
 noyaux aromatiques ou cycloaliphatiques articulés et un ester  
 insaturé de glycidyle comme l'acrylate ou le méthacrylate de  
 glycidyle, la stœchiométrie de la réaction définissant la fonc-  
 tionnalité désirée en motifs (méth)acryliques.

Application à la fabrication de polymères convenant dans le  
 domaine des matériaux composites, des adhésifs, des vernis,  
 des films et des revêtements de surface.

FR 2 581 991 - A1

La présente invention concerne des monomères acryliques ou méthacryliques multifonctionnels, leur procédé d'obtention et leurs applications.

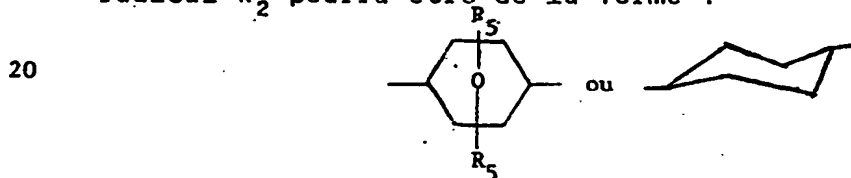
Ainsi, la présente invention concerne de nouveaux produits acryliques ou méthacryliques multifonctionnels répondant à la formule :



dans laquelle :

$\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{R}_2$  représente un radical cyclique ou aromatique qui renferme de préférence 5 à 10 atomes de carbone substitués ou non par des groupements aliphatiques ou des hétéroatomes, en particulier le radical  $\text{R}_2$  pourra être de la forme :



où  $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle,

$\text{R}_3$  représente un radical divalent qui peut être soit un simple atome (tel l'oxygène), soit un groupe d'atomes comportant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et/ou de soufre, permettant de relier les cycles décrits pour  $\text{R}_2$  par des motifs alkylènes tels que méthylène ou éthylène ou des liaisons éthers ou sulfones,

$\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène, un enchaînement aliphatique saturé pouvant comporter jusqu'à dix atomes de carbone, par exemple un radical


$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{HC}}} - \text{H}_2\text{C} \\ \text{H}_2\text{C} = \overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N} - \text{A} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{OOC} - \overset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2 \\ \text{R}_4 \end{array}$$

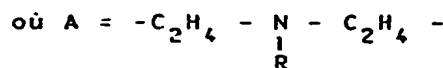
20

$$(R_4 = -CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-OO-C \underset{\substack{| \\ CH_2}}{=} CH_2 \text{ et } R_1 = R_2 = R_3 = -CH_3)$$

25



35



avec R =  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{OOC} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$

Or, il se trouve que les produits selon la présente invention possèdent de façon imprévisible et ne découlant pas des propriétés des produits connus rappelés ci-dessus, ni même suggérée par elles, une  
5 combinaison de propriétés physico-chimiques, en particulier une grande aptitude à la réticulation conduisant à des polymères tri-dimensionnels fortement réticulés infusibles et insolubles et de bonnes performances thermiques.

10 Il s'ensuit que les composés selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés, entre autres, dans certaines formulations destinées à l'élaboration de vernis, d'adhésifs, de films, de matériaux composites et autres.

15 La présente invention vise également des procédés de synthèse de ces produits.

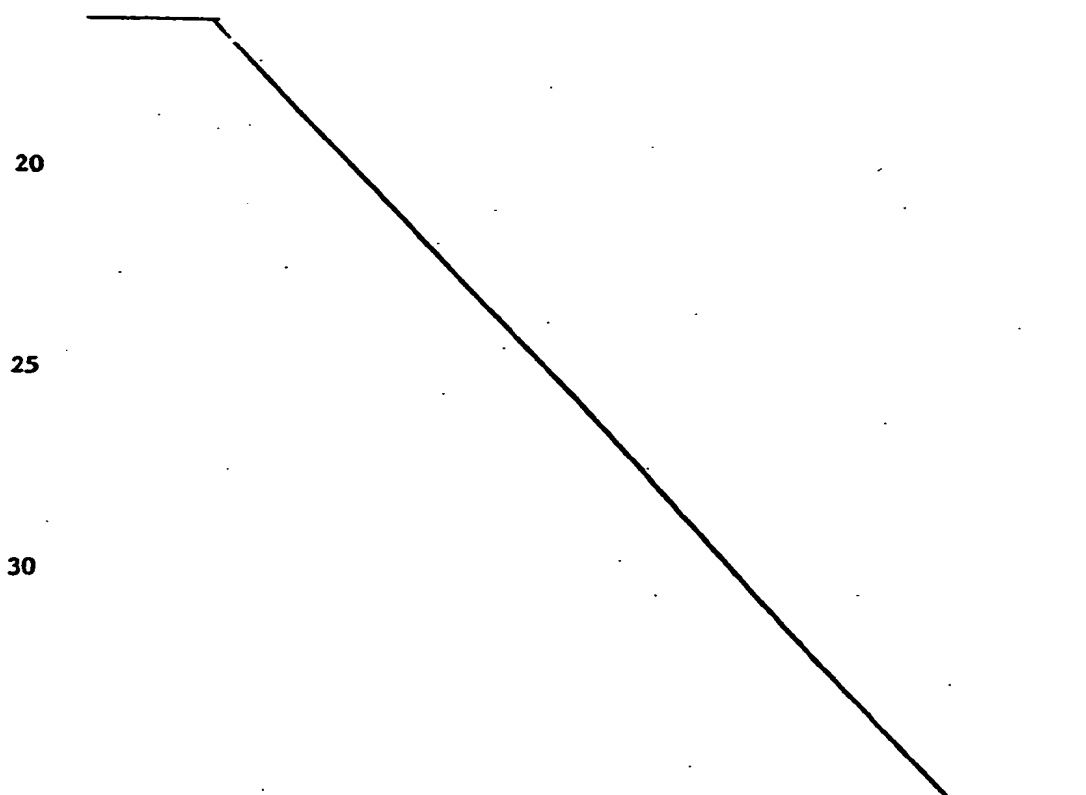
Un premier procédé est essentiellement caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir une diamine aromatique ou cycloaliphatique à deux noyaux  
20 aromatiques ou cycloaliphatiques articulés et un ester insaturé de glycidyle comme l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, la stoechiométrie de la réaction définissant la fonctionnalité désirée en motifs (meth)acryliques.

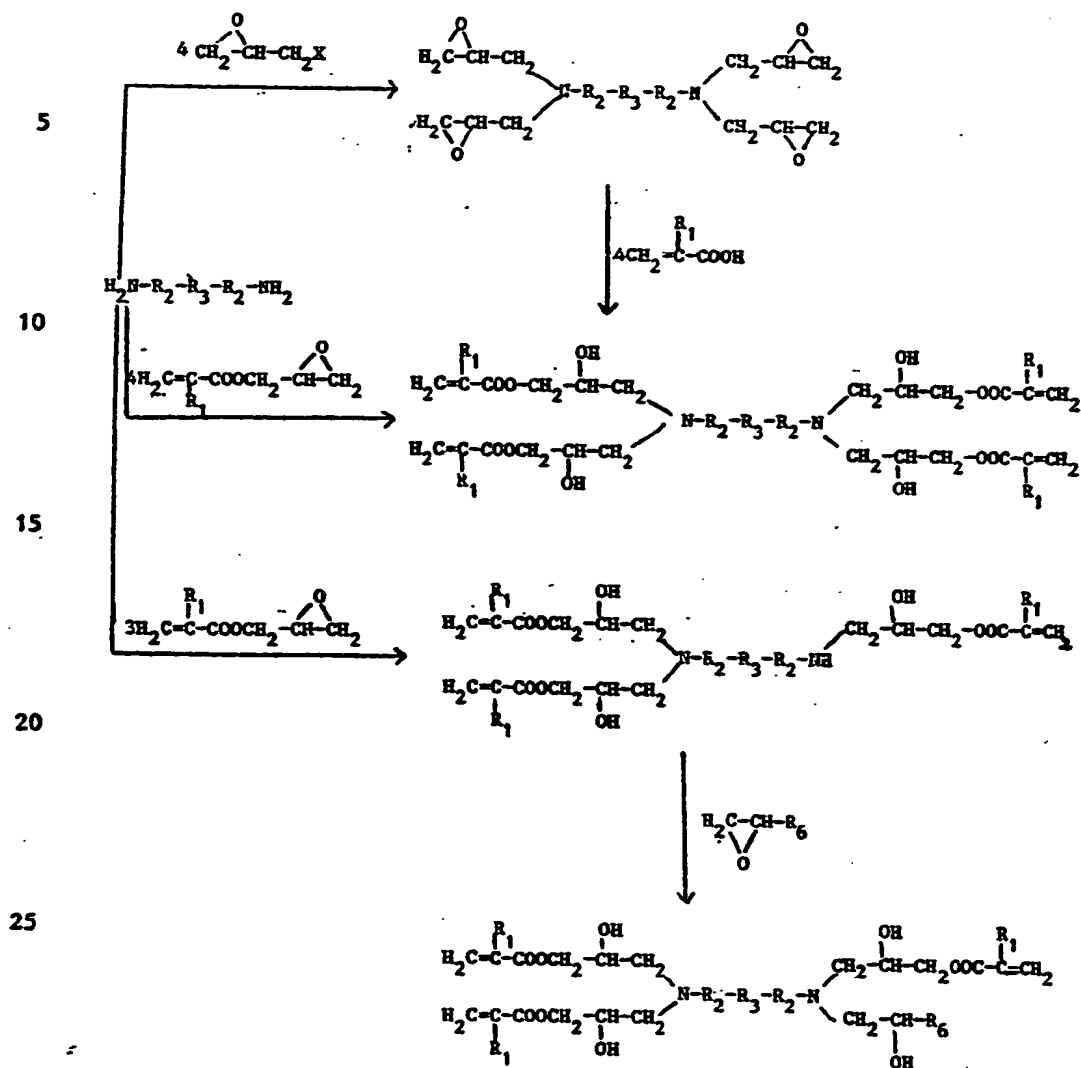
25 On citera comme diamines aromatiques avantageuses applicables selon l'invention les 4,4'-di-amino di-phényl méthane, 4,4' di-amino di-phényl éther, 4,4' di-amino di-phényl sulfone, 3,3',5,5' tétraméthyl 4,4' di-amino di-phényl méthane, 3,3',5,5'  
30 tétraéthyl 4,4' di-amino di-phényl méthane, 3,3', 5,5' tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane ou cycloaliphatiques comme la 4,4' di-amino di-cyclohexyl méthane.

Les esters insaturés de glycidyle peuvent être  
35 préparés par réaction des acides acrylique ou méthacrylique avec une épihalohydrine telle l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine.

Les monomères tri-(méth)acryliques peuvent être préparés par réaction d'une diamine citée ci-dessus avec un ester (méth)acrylique de glycidyle et d'un dérivé saturé contenant un cycle oxyrane, tel l'époxy 2,3 propanol-1 ou l'époxy 1,2-butane, la stoechiométrie de la réaction définissant la fonctionnalité désirée en motifs (méth)acryliques.

Un autre procédé de préparation des monomères de l'invention consiste à faire réagir un épihalohydrine, l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine sur les diamines telles que définies dans le premier procédé, dans des conditions conduisant à des composés multiépoxydés, lesquels pourront être estérifiés par les acides acrylique ou méthacrylique. Le schéma des réactions s'écrit comme suit :





où  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  ont la même définition que dans la structure générale,  
 X représente un atome de brome ou de chlore,  
 $\text{R}_6$  :  $\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  par exemple.

Les monomères de l'invention peuvent être polymérisés seuls ou en présence de monomères insaturés vinyliques, acryliques ou méthacryliques. Ils peuvent être associés à d'autres polymères ou prépolymères insaturés.

Parmi les monomères insaturés utilisables, on peut citer par exemple les acrylates et méthacrylates de butyle, d'hexyle, d'heptyle, d'éthyl-2-hexyle, de lauryle, de diméthylaminoéthyle, d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, des composés vinyliques tels que la N-vinylpyrrolidone, le divinyl benzène, le vinyl toluène, le cyanurate de tri-allyle.

Les prépolymères insaturés pouvant entrer dans les compositions seront par exemple des esters acryliques ou méthacryliques des di-glycidyléthers des bisphénols A ou F, ainsi que des esters acryliques ou méthacryliques de polyuréthanes aromatiques ou aliphatiques.

Le durcissement de ces compositions sera réalisé par un processus de copolymérisation radicalaire réticulante.

Cette polymérisation pourra s'effectuer par des techniques traditionnelles telles que l'emploi d'initiateurs chimiques : peroxydes, hydroperoxydes, composés azoïques ; processus accéléré ou non par exemple par des amines ou des sels de cobalt ou d'étain, et à des températures plus ou moins élevées selon le système d'initiation choisi.

Ces compositions peuvent également être réticulées sous l'action d'un rayonnement X ou ultra-violet. Dans ce dernier cas, on aura recours à des photo-initiateurs tels que la benzoïne ou ses dérivés, ou à des photo-sensibilisateurs tels que la benzophénone, le triéthylaminoéthanol ou le benzophénone triéthylamine. Les polymérisations s'effectuent à température ambiante. Les temps d'exposition varient de quelques secondes à quelques minutes.

Une autre solution consiste à polymériser ces compositions sous l'action d'un faisceau d'électrons accélérés. Le principal intérêt de ce procédé tient à l'extrême vitesse de polymérisation des formulations  
5 traitées.

L'irradiation s'effectue à température et sous atmosphère ambiante. Dans certains cas, le recours à une atmosphère inerte améliorera l'état de surface des polymères obtenus.

10 Dans certains cas, un post-traitement thermique pourra être appliqué à des températures comprises entre 100 et 200°C, et d'une durée de quelques minutes à quelques dizaines de minutes selon les techniques utilisées (étuve, infrarouge,  
15 micro-ondes...).

Un autre avantage de l'utilisation des électrons accélérés tient à la bonne pénétration de ceux-ci dans le milieu à durcir, ce qui en fait une solution préférable au rayonnement ultraviolet pour la  
20 polymérisation de pièces en matériaux composites.

Le faible coût énergétique dû à ce type de procédé sera également un atout.

Cette méthode préférée de polymérisation consiste à soumettre les compositions de l'invention à  
25 l'action d'un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0,2 et 10 méga électrons-volts. Les doses utilisées pour le durcissement des prépolymères vont de 0,3 à 20,0 mégarads.

De par leur structure chimique, les  
30 prépolymères de l'invention conduisent après polymérisation à des polymères tri-dimensionnels fortement réticulés infusibles et insolubles.

La particularité des polymères obtenus par les moyens décrits dans l'invention réside dans leurs bonnes  
35 performances thermiques et la rapidité de mise en oeuvre qu'ils permettent.



Ces caractéristiques en font des produits particulièrement adaptés aux domaines nécessitant des polymères de spécialité et pour lesquels l'amélioration des cadences de production présente un intérêt économique. On peut citer le domaine des adhésifs, des vernis, des revêtements de surface, des films et des matériaux composites.

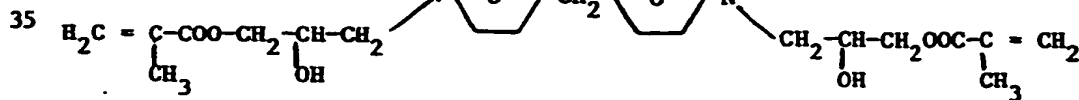
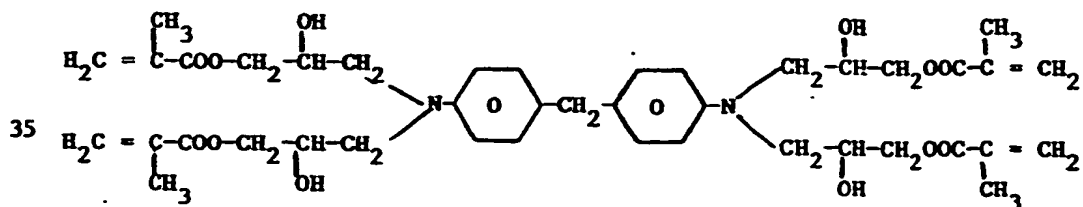
Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent en aucun cas être considérés comme limitatifs.

Les exemples 1 à 9 illustrent la préparation des prépolymères tétra et tri(méth)acryliques. Les exemples 10 à 15 illustrent la formulation des produits décrits dans les exemples précédents et leur polymérisation.

#### Exemple 1

[N,N,N',N'-tétra(hydroxy-2-méthacryloxy-3-propyl)]  
4,4' di-amino - di-phényl - méthane (I)

Dans un réacteur muni d'un dispositif d'agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on porte à 60°C un mélange de 99 g (0,5 mole) de 4,4' di-amino di-phényl méthane, de 204 g (2,0 moles) de méthacrylate de glycidyle et de 0,15 g de paraméthoxy-phénol, jusqu'à dissolution complète. Le mélange est ensuite agité six heures à une température n'excédant pas 130°C. Le produit de réaction se présente sous la forme d'une résine jaune visqueuse. Le dosage des amines tertiaires indique alors un rendement supérieur à 95 %. La disparition des groupements époxyde est vérifiée par résonance magnétique nucléaire. L'analyse du spectre RMN confirme la structure suivante :



Exemple 2

[N,N,N',N' tétra(hydroxy-2 acryloxy-3- propyl)] 4,4'  
di-amino-di-phényl-méthane (II)

On répète les opérations de l'exemple 1 en  
5 remplaçant les 204 g de méthacrylate de glycidyle par  
256 g (2,0 moles) d'acrylate de glycidyle.

Exemple 3

[N,N,N',N' tétra(hydroxy-2-méthacryloxy-3propyl)]  
3,3',5,5' tétra-méthyl-4,4'-di-amino- di-phényl-méthane  
10 (III)

On répète les opérations de l'exemple 1 en  
remplaçant les 99 g de 4,4' di-amino di-phényl méthane  
par 127 g (0,5 mole) de (3,3' 5,5' tétra-méthyl) 4,4'  
di-amino di-phényl méthane.

Exemple 4

(N,N,N',N' tétra(hydroxy-2-méthacryloxy-3- propyl) 3,3',  
5,5' tétra-éthyl 4,4' di-amino- di-phényl - méthane (IV)

On répète les opérations décrites dans  
l'exemple 1 en remplaçant les 99 g de 4,4' di-amino  
20 di-phényl méthane par 155 g (0,5 mole) de (3,3' 5,5'  
tétra-éthyl)- 4,4 di-amino di-phényl méthane.

Exemple 5

[N,N,N',N' tétra(hydroxy-2-méthacryloxy-3- propyl)] 4,4'  
di-amino di-phényl-éther (V)

On répète les opérations décrites dans  
l'exemple 1 en remplaçant les 99 g de 4,4' di-amino  
di-phényl méthane par 100 g (0,5 mole) de 4,4' di-amino  
25 di-phényl éther.

Exemple 6

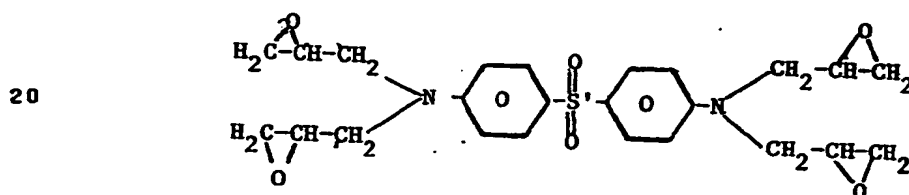
[N,N,N',N' tétra(hydroxy-2- acryloxy-3 propyl)] 4,4'  
30 di-amino di-phényl-sulfone (VI)

Dans un ballon équipé d'un thermomètre, d'un  
agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on  
place 140 g d'isobutanol et 555 g d'épichlorhydrine,  
35 puis 148,8 g de 4,4' di-amino di-phényl sulfone.

Après dissolution complète, on ajoute 2,5 g d'une solution aqueuse à 8 % d'hydroxyde de lithium monohydraté. Le mélange est alors agité à 50°C pendant deux heures sous un courant d'azote, puis à 100°C pendant cinq heures.

A la fin de cette opération on ajoute 200 g d'une solution aqueuse de soude à 45 % puis on poursuit l'agitation pendant 20 à 30 minutes à une température ne dépassant pas 30°C. On ajoute alors 300 g d'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé et après 30 minutes d'agitation, on sépare les phases aqueuse et organique. La phase organique est lavée avec 200 g d'eau, puis après séparation de phase, l'épichlorhydrine et l'isobutanol sont éliminés sous pression réduite (30 à 45 mn à 120°C sous 4 mm de Hg).

L'analyse du résidu confirme la structure suivante tétra-époxydée comme produit majoritaire :

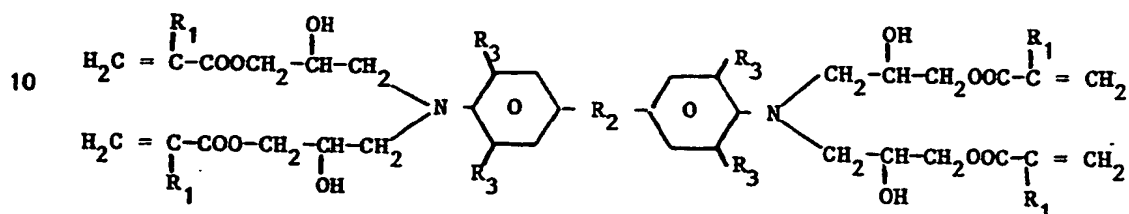


Dans un ballon muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on place 94,4 g du produit précédemment préparé, 36 g d'acide acrylique, 1,3 g de chlorure de triéthyl benzyl ammonium, 0,10 g de paraméthoxyphénol et 100 g de benzène. Après dissolution complète, le mélange est porté à 80°C pendant huit heures. A la fin de l'opération à température ambiante, on ajoute 150 g de benzène et on effectue trois lavages à l'eau, puis deux lavages avec une solution aqueuse à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium, suivis de deux nouveaux lavages à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, et le benzène est éliminé sous pression réduite. Le résidu est une résine visqueuse qui correspond à l'ester tétra-acrylique désiré.

Exemple 7

(N,N,N',N' tétra(hydroxy-2- méthacryloxy-3- propyl) 4,4' di-amino- di-phényl-sulfone (VII)

A partir du produit intermédiaire tétraépoxydé de l'exemple 6, on répète l'opération d'estérification du même exemple en remplaçant les 36 g d'acide acrylique par 43 g d'acide méthacrylique.



15

Prépolymères	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
I	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-H
II	-H	-CH <sub>2</sub> -	-H
20 III	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
IV	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
V	-CH <sub>3</sub>	-O-	-H
VI	-H	-SO <sub>2</sub> -	-H
VII	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -	-H

25

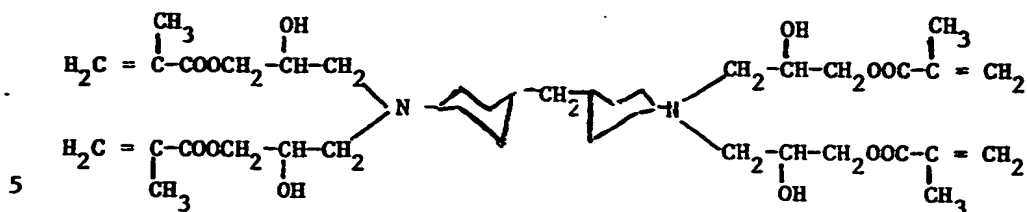
Structures des prépolymères préparés dans les exemples 1 à 7

Exemple 8

30 (N,N,N',N' tétra(hydroxy-2- méthacryloxy-3- propyl) 4,4' di-amino- di-cyclohexyl-méthane (VIII))

On répète les opérations décrites dans l'exemple 1 en remplaçant les 99 g de 4,4' di-amino di-phényl méthane par 105 g de 4,4' di-amino di-cyclohexyl méthane. Le produit de réaction est une résine brune visqueuse correspondant à la structure suivante :

35

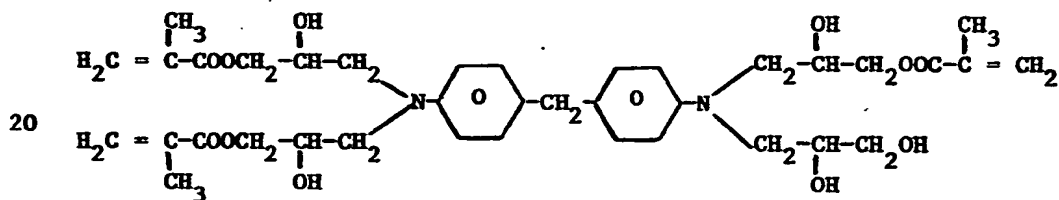
Exemple 9

[N,N,N'-tri(hydroxy-2-méthacryloxy-3-propyl)

N'(di-hydroxy-2,3 propanol)] 4,4'-di-amino-phényl-méthane (IX)

10 On répète les opérations décrites dans l'exemple 1 en remplaçant les 284 g de méthacrylate d'glycidyle par 213 g du même produit. Lorsque tous les groupements époxydes sont consommés, on ajoute 37 g d'époxy-2,3 propanol-1, et on agite le mélange pendant

15 trois heures à 100/110°C. Le produit obtenu correspond à la formule générale :

Exemple 10

On prépare une série de solutions du prépolymère (I) dans chacun des monomères suivants :

25 N-vinyl-pyrrolidone, méthacrylate de butyle, méthacrylate de diméthylaminoéthyle, méthacrylate d'hydroxyéthyle, à raison de 25 ou 40 parties en poids de monomère pour 100 parties du composé (I).

30 Chaque composition est alors placée dans un moule ouvert de 150 x 50 x 5 mm, puis dégazée sous vide. On soumet les échantillons ainsi préparés à l'action d'un faisceau d'électrons engendré par un accélérateur. Les conditions d'irradiation sont les suivantes :

- énergie moyenne du faisceau : 6,2 méga
- 35 électrons-volts ;
- atmosphère : air ;

- vitesse de déplacement sous le faisceau :  
10mm/seconde.

Les échantillons sont durcis pour une dose inférieure à 1.0 mégarad. On leur applique cependant une  
5 dose totale de 10 mégarads distribuée en quatre passages.

Sur les plaques de polymères ainsi obtenues, on effectue des mesures de température de déflexion sous charge (HDT) définies par la norme NFT 51-005 avec  
10 contrainte de  $1,8 \text{ N/mm}^2$ . On effectue la même mesure sur des plaques ayant subi un post-traitement thermique de 5 à 10 minutes à  $150^\circ\text{C}$  (post T' sur les tableaux ci-après).

	Parties en poids de monomère pour 100 g de prépolymère (I)	HDT ( $^\circ\text{C}$ )	HDT ( $^\circ\text{C}$ ) (post T')
20	N vinyl pyrrolidone 25 p	190	>200
	Méthacrylate de butyle 25 p	212	227
	Méthacrylate de diméthylamino éthyle 25 p	193	
	Méthacrylate d'hydroxyéthyle 25 p	205	225
25	Méthacrylate d'hydroxyéthyle 40 p	171	187

#### Exemple 11

On prépare une série de solutions de 100  
30 parties de prépolymère dans 25 parties en poids de N-vinyl pyrrolidone pour chacun des prépolymères suivants :

(II), (III), (IV), (V) et (IX).

Chaque composition est alors traitée et  
35 irradiée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 10. Les valeurs de HDT des polymères obtenus sont les suivantes :

	Prépolymère	HDT	HDT
		(°C)	(post T°)
5	II	166	
	III	136	200
	IV	88	176
	V	179	180
	IX	91	152
10			

Exemple 12

On prépare comme précédemment deux solutions de 100 parties en poids de prépolymère (VIII) dans respectivement 25 parties de N-vinyl pyrrolidone et 25 parties de méthacrylate de butyle. Les compositions sont traitées de manière identique à celle de l'exemple 10. Les valeurs de HDT mesurées sont les suivantes :

	Monomère	HDT	HDT
		(°C)	(post T°)
20	N-vinyl pyrrolidone	198	221
25	Méthacrylate de butyle	172	183

Exemple 13

On prépare une solution de 100 parties en poids du prépolymère (I) dans 25 parties de N-vinyl-pyrrolidone et de 15 à 25 parties d'un acrylate d'uréthane polyester de masse moléculaire 1600 (commercialisé par la société Lankro sous le nom "Photomer 6052"). En opérant de manière identique que lors de l'exemple 10, on obtient des valeurs de HDT :

	-----		
	Acrylate d'uréthane 6052 (nb de parties)	HDT (°C)	HDT (post T°)
5	15	162	167
	25	152	174
	-----		

Exemple 14

- 10 On répète les opérations de l'exemple 13 en remplaçant l'acrylate d'uréthane polyester Photomer 6052 par un acrylate à base polyuréthane aromatique de Photomer 6162 de masse moléculaire 5000 et de même origine commerciale. Les résultats sont les suivants :
- 15

	-----		
	Acrylate d'uréthane 6162 (nb de parties)	HDT (°C)	HDT (post T°)
20	15	152	174
	25	137	155
	-----		

Exemple 15

- 25 On mélange au prépolymère (I) dans un monomère insaturé, un prépolymère di-acrylique obtenu comme suit: 92 g de di-glycidyl éther du bisphénol A d'indice 184 g par équivalent époxyde, 36 g d'acide acrylique, 1,05 g de chlorure de triéthyl benzyl ammonium et 0,10 g de
- 30 paraméthoxyphénol sont portés sous agitation à une température comprise entre 80 et 95°C pendant cinq heures. La réaction est arrêtée lorsque le taux d'acide est inférieur à 2 % en mole.

- Les compositions obtenues par mélange du
- 35 prépolymère ainsi préparé, du prépolymère (I) et d'un monomère insaturé, sont traitées et irradiées de manière identique à celle des exemples précédents.



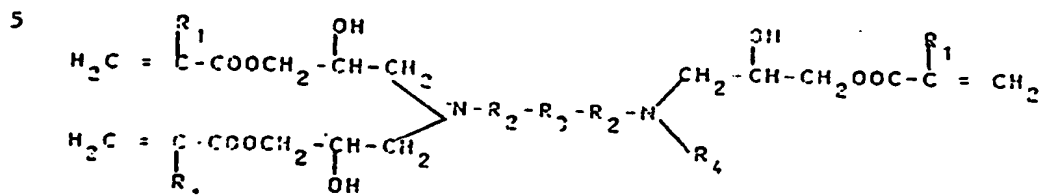
Les valeurs de HDT mesurées sur les polymères obtenus sont les suivantes :

	5	Prépolymère (I) (parties)	Prépolymère di-acrylique	Monomère	HDT	HDT
					(°C)	(post T°)
10				Méthacrylate d'hydroxy- éthyle 40 p.	159	178
		90	10			
		60	40	-	139	156
15		60	40	25 p.	137	161
20				N-vinyl pyrrolidone 25 p.	161	176
		80	20			

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification pourra y être apportée sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

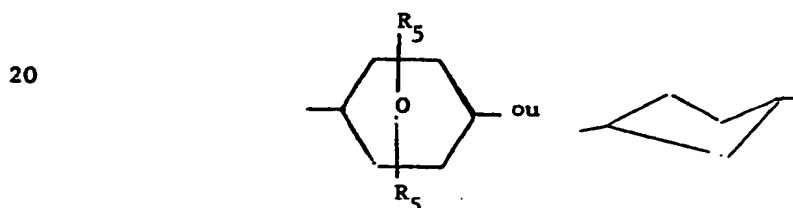
1. Monomères acryliques ou méthacryliques multifonctionnels caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule :



10 dans laquelle :

$\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{R}_2$  représente un radical cyclique ou aromatique qui renferme de préférence 5 à 10 atomes de carbone substitués ou non par des groupements aliphatiques ou des hétéroatomes, en particulier le radical  $\text{R}_2$  pourra être de la forme :



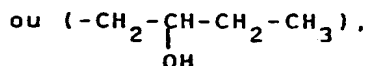
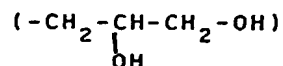
25

où  $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle,

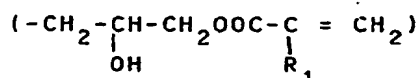
$\text{R}_3$  représente un radical divalent qui peut être soit un simple atome (tel l'oxygène), soit un groupe d'atomes comportant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et/ou de soufre, permettant de relier les cycles décrits pour  $\text{R}_2$  par des motifs alkylènes tels que méthylène ou éthylène, ou des liaisons éthers ou sulfones,

35

$R_4$  représente de l'hydrogène, un enchainement aliphatique saturé pouvant comporter jusqu'à dix atomes de carbone, par exemple un radical



un groupement acrylique ou méthacrylique



2. Procédé d'obtention des monomères selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir une diamine aromatique ou cycloaliphatique à deux noyaux aromatiques ou cycloaliphatiques articulés et un ester insaturé de glycidyle comme l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, la stoechiométrie de la réaction définissant la fonctionnalité désirée en motifs (meth)acryliques.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que les diamines aromatiques sont choisies parmi les diamines suivantes : 4,4' di-amino di-phényl sulfone, 3,3',5,5' tétraméthyl 4,4' di-amino di-phényl méthane, 3,3',5,5' tétraéthyl 4,4' di-amino di-phényl méthane, 3,3',5,5'-diisopropyl -4,4'-diaminodiphénylméthane ou cyclo aliphatiques comme la 4,4' di-amino di-cyclohexyl méthane.

4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3, caractérisé par le fait que les esters insaturés de glycidyle sont préparés par réaction des acides acrylique ou méthacrylique avec une épihalohydrine telle l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 pour la fabrication des produits selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend,

suivant une variante, la réaction d'une diamine avec un ester (meth)acrylique de glycidyle et d'un dérivé saturé contenant un cycle oxyrane, tel l'époxy 2,3 propanol-1 ou l'époxy 1,2-butane, la stoechiométrie de la réaction définissant la fonctionnalité désirée en motifs (meth) acryliques.

6. Procédé de fabrication des composés selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend, suivant une autre variante, la réaction d'épichlorhydrine ou d'épibromhydrine sur une diamine telle que définie à la revendication 3, dans des conditions conduisant à des composés multiépoxydés, lesquels pourront être estérifiés par les acides acrylique ou méthacrylique.

7. Composition renfermant au moins un monomère selon la revendication 1 ou tel qu'obtenu selon l'une quelconque des revendications 2 à 6.

8. Application des monomères acryliques ou méthacryliques multifonctionnels suivant la revendication 1 ou des compositions les renfermant selon la revendication 7 à la fabrication de polymères convenant dans le domaine des matériaux composites, des adhésifs, des vernis, des films et des revêtements de surface.

9. Application selon la revendication 8 dans laquelle lesdits polymères sont obtenus à la suite d'une polymérisation effectuée par des techniques traditionnelles telles que l'emploi d'initiateurs chimiques : peroxydes, hydroperoxydes, composés azoïques; processus accéléré ou non par des sels de cobalt ou d'étain, et à des températures plus ou moins élevées selon le système d'initiation choisi, ou l'emploi du processus de polymérisation radicalaire réticulant.

35

10. Application selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que les polymères peuvent être réticulés sous l'action d'un rayonnement X ou ultra-violet ; dans ce dernier cas, on fait appel à des  
5 photo-initiateurs tels que la benzoïne ou ses dérivés, ou à des photo-sensibilisateurs du type benzophénone - triéthylaminoéthanol ou benzophénone triéthylamine ; les polymérisations s'effectuent à température ambiante ; les temps d'exposition varient de quelques secondes à  
10 quelques minutes.

11. Application selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle la polymérisation est effectuée sous l'action d'un faisceau d'électrons accélérés.

